

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP 03/10454

19.08.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

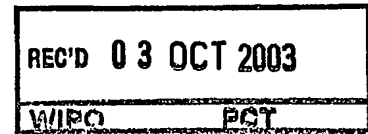
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年 8月23日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-242751

[ST. 10/C]: [JP 2002-242751]

出 願 人
Applicant(s): ソニー株式会社

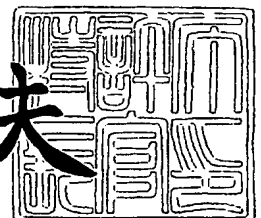


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 0290142702

【提出日】 平成14年 8月23日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 31/04

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6丁目 7番 3 5号 ソニー株式会社
 内

 【氏名】 井本 努

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6丁目 7番 3 5号 ソニー株式会社
 内

 【氏名】 小田 正雄

【特許出願人】

 【識別番号】 000002185

 【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100076059

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 逢坂 宏

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 001775

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 9707812

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 色素増感型光電変換装置及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 光増感色素を保有した半導体層を有し、前記光増感色素への光入射により発生した電荷キャリアが前記半導体層を通して取り出されるように構成されている色素増感型光電変換装置であって、前記電荷キャリアを移動させる通路のエネルギー準位が異なる複数の領域によって前記半導体層が形成され、前記半導体層中の前記エネルギー準位が前記電荷キャリアの取り出し方向に段階的及び／又は連続的に低下している領域を有する色素増感型光電変換装置。

【請求項 2】 導電帯の最低エネルギー準位が異なる複数の層によって前記半導体層が形成され、前記エネルギー準位が前記電荷キャリアの取り出し方向に段階的及び／又は連続的に低下している、請求項 1 に記載した色素増感型光電変換装置。

【請求項 3】 前記複数の領域は、構成元素が互いに異なる複数の半導体材料からなる、請求項 1 に記載した色素増感型光電変換装置。

【請求項 4】 前記複数の領域は、同じ構成元素からなる半導体材料であって、前記構成元素の比率が前記電荷キャリアの取り出し方向に段階的及び／又は連続的に変化している、請求項 1 に記載した色素増感型光電変換装置。

【請求項 5】 前記複数の領域は、同じ元素組成であって、ドーパントが互いに異なる半導体材料からなる、請求項 1 に記載した色素増感型光電変換装置。

【請求項 6】 前記複数の領域は、同じ元素組成の半導体材料に同じドーパントをドーピングした材料からなり、このドーパント濃度が前記電荷キャリアの取り出し方向に段階的及び／又は連続的に変化している、請求項 1 に記載した色素増感型光電変換装置。

【請求項 7】 前記光増感色素が前記半導体層の表面上に付着されているか、或いは内部に含浸されている、請求項 1 に記載した色素増感型光電変換装置。

【請求項 8】 前記光増感色素が付着する側において、第 1 半導体層の表面に凹凸が形成され、この凹凸に第 2 半導体層が接合されることによって、前記半導体層が構成されている、請求項 1 に記載した色素増感型光電変換装置。

【請求項 9】 一対の電極間に、前記光増感色素を保有した前記半導体層と、電解質層とが積層されている、請求項 1 に記載した色素増感型光電変換装置。

【請求項 10】 色素増感型光化学電池として構成された、請求項 1 に記載した色素増感型光電変換装置。

【請求項 11】 光増感色素を保有した半導体層を有し、前記光増感色素への光入射により発生した電荷キャリアが前記半導体層を通して取り出されるように構成されている色素増感型光電変換装置の製造方法であって、前記電荷キャリアを移動させる通路のエネルギー準位が異なる複数の領域によって前記半導体層を構成し、前記複数の領域を、前記エネルギー準位が前記電荷キャリアの取り出し方向に段階的及び／又は連続的に低下するように配置する工程を有する、色素増感型光電変換装置の製造方法。

【請求項 12】 導電帯の最低エネルギー準位が異なる複数の層によって前記半導体層を構成し、前記エネルギー準位を前記電荷キャリアの取り出し方向に段階的及び／又は連続的に低下させる、請求項 11 に記載した色素増感型光電変換装置の製造方法。

【請求項 13】 構成元素が互いに異なる複数の半導体材料を積層する、請求項 11 に記載した色素増感型光電変換装置の製造方法。

【請求項 14】 前記半導体材料からなる薄膜をスパッター法又はゾルーゲル法で形成する、請求項 13 に記載した色素増感型光電変換装置の製造方法。

【請求項 15】 半導体材料の超微粒子を含む分散液の塗布、分散媒の蒸発、前記超微粒子の焼結又は融着又は付着からなる工程を、前記複数の半導体材料について繰り返し行う、請求項 13 に記載した色素増感型光電変換装置の製造方法。

【請求項 16】 複数種のドーパントを前記半導体層にイオン注入してドーピングする工程を行うに際して、前記エネルギー準位を低下させる作用の大きいドーパントほど大きな加速電圧を用いて深部にイオン注入する、請求項 11 に記載した色素増感型光電変換装置の製造方法。

【請求項 17】 単一種のドーパントを前記半導体層にイオン注入してドーピングする工程を行うに際して、大きな加速電圧によるイオン注入を高ドーズ量

で行い、小さな加速電圧によるイオン注入を低ドーズ量で行う、請求項 11 に記載した色素増感型光電変換装置の製造方法。

【請求項 18】 単一種のドーパントを前記半導体層にイオン注入してドーピングする工程を行うに際して、ドーパント注入後の熱拡散によってドーパント濃度分布を変化させる、請求項 11 に記載した色素増感型光電変換装置の製造方法。

【請求項 19】 前記半導体層に酸素イオンを注入して、前記エネルギー準位を変化させる、請求項 11 に記載した色素増感型光電変換装置の製造方法。

【請求項 20】 前記半導体層をスパッター法で形成しながら、雰囲気ガス中にドーパント含有ガスを導入して複数種のドーパントをドーピングする工程を行うに際して、前記エネルギー準位を低下させる作用の大きいドーパントから順にドーピングする、請求項 11 に記載した色素増感型光電変換装置の製造方法。

【請求項 21】 前記半導体層をスパッター法で形成しながら、雰囲気ガス中にドーパント含有ガスを導入して単一種のドーパントをドーピングする工程を行うに際して、前記ドーパント含有ガスの濃度を減少させる、請求項 11 に記載した色素増感型光電変換装置の製造方法。

【請求項 22】 前記光増感色素を前記半導体層の表面上に付着させるか、或いは内部に含浸させる、請求項 11 に記載した色素増感型光電変換装置の製造方法。

【請求項 23】 前記光増感色素が付着する側において、第 1 半導体層の表面に凹凸を形成し、この凹凸に第 2 半導体層を接合することによって、前記半導体層を形成する、請求項 11 に記載した色素増感型光電変換装置の製造方法。

【請求項 24】 一对の電極間に、前記光増感色素を保有した前記半導体層と、電解質層とを積層する、請求項 11 に記載した色素増感型光電変換装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、太陽電池等に適用可能な色素増感型光電変換装置及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

化石燃料に代わるエネルギー源として、太陽光を利用する太陽電池が注目され、種々の研究が行われてきた。太陽電池は、光エネルギーを電気エネルギーに変換する光電変換装置の1種である。

【0003】

半導体の p n 接合を利用する太陽電池は、現在最も普及しているが、高純度の半導体材料を製造する工程や p n 接合を形成する工程が必要であり、経済的コスト及び製造プロセスにおけるエネルギーコストが高いという問題点がある。

【0004】

一方、光誘起電子移動を応用した色素増感型光化学電池が、グレーツェルらによって提案され（特許公報第 2664194 号、J. Am. Chem. Soc. (1993), 115, 6382-6390、Nature(1991), 353, 737等）、安価な材料を用いて低コストで製造できる新世代の太陽電池として期待されている。

【0005】

図 7 は、従来の代表的な色素増感型光化学電池の例を示す概略断面図である。この色素増感型光化学電池は、主として、ガラスなどの透明基板 1、ITO (Indium Tin Oxide) 等の透明導電膜からなる透明電極（負極）2、半導体層 3、半導体層 3 の表面に吸着された光増感色素 4、対向電極（正極）6、半導体層 3 と対向電極 6 との間に挟持された電解質層 5、もう一方の基板 7、封止材 8 等で構成される。

【0006】

半導体層 3 としては、酸化チタン TiO_2 の微粒子を焼結させた多孔質のものが用いられることが多い。この半導体層 3 の電解質層 5 側の表面に、光増感色素 4 が吸着されている。光増感色素 4 としては、ルテニウム錯体等の可視光領域付近に吸収スペクトルを有する物質が用いられる。電解質層 5 としては、 I^-/I_2 （但し、実際には、 I_2 は I^- と結びついて I_3^- として存在する）等の酸化還元系（レドックス対）を含む電解質溶液が挙げられる。

【0007】

図7の装置は、光が入射すると、対向電極6を正極、透明電極2を負極とする電池として動作する。その原理は次の通りである。

【0008】

半導体層3を透過してきた光子を光増感色素4が吸収すると、光増感色素4中の電子が基底状態から励起状態へ励起される。励起状態の電子は、光増感色素4と半導体層3との間の電氣的結合を介して、すみやかに半導体層3の伝導帯に引き出され、半導体層3内を通過して透明電極2に到達する。

【0009】

一方、電子を失って酸化された光増感色素4は、電解質層5中の還元剤（例えば I^- ）から電子を受け取り、還元される。電子を失った還元剤（例えば I_2 ）は拡散により対向電極6に到達し、対向電極6から電子を受け取り、もとの還元剤に還元される。

【0010】

このようにして、光増感色素4にも電解質層5にも何の変化も残さず、光エネルギーが電気エネルギーに変換される。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

光電変換素子を効果的に動作させる上で最も重要な点は、光を効率よく吸収すること、光エネルギーを吸収して生じた励起状態から電荷キャリア（電子など）を効率よく生成・分離すること、及び分離された電荷キャリアをすみやかに外部へ電流として取り出すことである。

【0012】

色素増感型光化学電池では、光吸収は、光増感色素4によって担われ、最適な光増感色素4を選択することで、効率のよい光吸収を実現できる。

【0013】

励起状態からの電荷キャリアの生成と分離は、光増感色素4と半導体層3との界面において行われる。即ち、電子が励起状態の光増感色素4から半導体層3の導電帯に引き出される一方、電子を失った光増感色素は半導体層3の表面にとどまり、電荷キャリアの生成と分離が達成される。

【0014】

しかしながら、半導体層 3 内でのその後の電子の運動は、拡散的な移動に任されるため、半導体層 3 内の正孔と結びついたり、或いは半導体層 3・光増感色素 4 の界面において、電子を失った光増感色素と再結合することなどで、透明電極 2 に到達できない電子が生じる。これらの電子は、外部に電流として取り出せないため、エネルギー変換効率が低下する原因となる。

【0015】

色素増感型光化学電池のエネルギー変換効率の向上を目指して、様々な面からの研究開発が進められている。半導体層に関しても、酸化チタン TiO_2 以外に Nb_2O_5 、 ZnO 等の酸化物半導体などが用いられているほか、これらの酸化物半導体を複合化したもの、即ち酸化スズ粒子・酸化亜鉛粒子混合体電極や、酸化スズ粒子を異種金属酸化物で表面処理したもの等の複合体電極が用いられている（荒川裕則企画監修，「色素増感太陽電池の最新技術」（2001），16章，17章，（株）シーエムシー）。しかし、半導体のエネルギー準位を考慮した明確な複合化の指針は確立されていない。

【0016】

本発明は、上記のような事情に鑑みてなされたものであって、その目的は、エネルギー変換効率を向上させた色素増感型光電変換装置及びその製造方法を提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】

【0018】

即ち、本発明は、光増感色素を保有した半導体層を有し、前記光増感色素への光入射により発生した電荷キャリアが前記半導体層を通して取り出されるように構成されている色素増感型光電変換装置であって、前記電荷キャリアを移動させる通路のエネルギー準位が異なる複数の領域によって前記半導体層が形成され、前記半導体層中の前記エネルギー準位が前記電荷キャリアの取り出し方向に段階的及び／又は連続的に低下している領域を有する色素増感型光電変換装置に係わる。

【0019】

また、光増感色素を保有した半導体層を有し、前記光増感色素への光入射により発生した電荷キャリアが前記半導体層を通して取り出されるように構成されている色素増感型光電変換装置の製造方法であって、前記電荷キャリアを移動させる通路のエネルギー準位が異なる複数の領域によって前記半導体層を構成し、前記複数の領域を、前記エネルギー準位が前記電荷キャリアの取り出し方向に段階的及び／又は連続的に低下するように配置する工程を有する、色素増感型光電変換装置の製造方法に係わる。

【0020】

本発明によれば、前記半導体層・前記光増感色素の界面から電荷キャリア取り出し電極までの前記電荷キャリアの通路である前記半導体層内の少なくとも一部において、前記電荷キャリアを移動させる通路のエネルギー準位が前記電荷キャリア取り出し方向に向かって低下する領域が形成されているため、前記電荷キャリアは、この領域において前記電荷キャリア取り出し方向に向かう力を受け、前記電荷キャリアの運動は、前記キャリア取り出し方向に方向づけられたものになる。

【0021】

即ち、前記半導体層に注入された後の前記電荷キャリアの輸送が、前記半導体層内において前記電荷キャリアを移動させる通路のエネルギー準位に基づいて制御されるため、前記電荷キャリアの輸送が拡散的な移動に任される場合に比べ、電荷キャリア取り出し電極に到達できる前記電荷キャリアが増加し、エネルギー変換効率が向上する。

【0022】

【発明の実施の形態】

本発明において、導電帯の最低エネルギー準位が異なる複数の層によって前記半導体層が形成され、前記エネルギー準位が前記電荷キャリアの取り出し方向に段階的及び／又は連続的に低下しているのがよい。

【0023】

前記複数の領域は、構成元素が互いに異なる複数の半導体材料で構成されてい

ても、同じ構成元素からなる半導体材料であって、前記構成元素の比率が前記電荷キャリアの取り出し方向に段階的及び／又は連続的に変化するよう構成されていてもよい。

【0024】

また、前記複数の領域は、同じ元素組成であって、ドーパントが互いに異なる半導体材料で構成されていても、同じ元素組成の半導体材料に同じドーパントをドーピングした材料からなり、このドーパント濃度が前記電荷キャリアの取り出し方向に段階的及び／又は連続的に変化するよう構成されていてもよい。

【0025】

また、前記光増感色素が付着する側において、第1半導体層の表面に凹凸が形成され、この凹凸に第2半導体層が接合されることによって、前記半導体層が構成されているのもよい。

【0026】

本発明において、一対の電極間に、前記光増感色素を保有した前記半導体層と、電解質層とが積層されているのがよく、色素増感型光化学電池として構成されているのがよい。

【0027】

本発明において、導電帯の最低エネルギー準位が異なる複数の層によって前記半導体層を構成し、前記エネルギー準位を前記電荷キャリアの取り出し方向に段階的及び／又は連続的に低下させるのがよい。

【0028】

前記複数の領域を、構成元素が互いに異なる複数の半導体材料を積層して形成するか、或いは、同じ構成元素からなる半導体材料であって、前記構成元素の比率が前記電荷キャリアの取り出し方向に段階的及び／又は連続的に変化する複数の半導体材料を積層して形成するのがよい。

【0029】

この場合、積層の方法としては、前記半導体材料からなる薄膜をスパッター法又はゾルーゲル法で形成する工程、或いは、半導体材料の超微粒子を含む分散液の塗布、分散媒の蒸発、前記超微粒子の焼結又は融着又は付着からなる工程を、

前記複数の半導体材料について繰り返し行うのがよい。

【0030】

また、複数種のドーパントを前記半導体層にイオン注入してドーピングする工程を行うに際して、前記エネルギー準位を低下させる作用の大きいドーパントほど大きな加速電圧を用いて深部にイオン注入して、前記複数の領域を形成するのがよい。

【0031】

また、単一種のドーパントを前記半導体層にイオン注入してドーピングする工程を行うに際して、大きな加速電圧によるイオン注入を高ドーズ量で行い、小さな加速電圧によるイオン注入を低ドーズ量で行い、前記複数の領域を形成するのがよい。

【0032】

また、前記半導体層に酸素イオンを注入して、前記エネルギー準位を変化させるのがよい。

【0033】

前記半導体層をスパッター法で形成しながら、雰囲気ガス中にドーパント含有ガスを導入して複数種のドーパントをドーピングする工程を行うに際して、前記エネルギー準位を低下させる作用の大きいドーパントから順にドーピングして、前記複数の領域を形成するのがよい。

【0034】

前記半導体層をスパッター法で形成しながら、雰囲気ガス中にドーパント含有ガスを導入して単一種のドーパントをドーピングする工程を行うに際して、前記ドーパント含有ガスの濃度を減少させて、前記複数の領域を形成するのがよい。

【0035】

本発明において、前記光増感色素を前記半導体層の表面上に付着させるか、或いは内部に含浸させるのがよい。

【0036】

内部に含浸させる場合、前記複数の領域を形成した後、前記光増感色素を一度にまとめて前記複数の領域へ含浸させる場合と、前記複数の領域を形成しながら

各領域ごとに光増感色素を含浸させる場合とがある。

【0037】

以下、本発明に基づく実施の形態を図面参照下に具体的に説明する。

【0038】

実施の形態1：バンド構造の異なる半導体薄膜を積層する場合

図1は、実施の形態1に基づく色素増感型光化学電池の例を示す概略断面図（a）と、（a）中に破線で示す要部の拡大断面図（b）である。

【0039】

透明基板11は、光が透過しやすい材質と形状のもの、例えば透明なガラス板、あるいはポリエチレンテレフタレートやポリカーボネートなどの透明なプラスチック板を用いる。もう一方の基板17は、光を透過させる必要はないので、不透明なガラス板、プラスチック板、セラミック板、金属板を使用してもかまわない。

【0040】

この透明基板11の表面上に、電子取り出し電極（負極）として透明電極12を形成する。透明電極12の材料は、アンチモン又はフッ素をドーブした酸化スズ、あるいは、スズをドーブした酸化インジウム等である。これらの透明電極12は、スパッタリング法、CVD（Chemical Vapor Deposition）法、ゾルゲル法、真空蒸着法、又は塗布法等によって形成する。

【0041】

半導体層13は、構成元素が互いに異なる複数の半導体層、図1（b）の例では4種類の半導体材料A～Dからなる薄膜13A～13Dで構成される。各層の膜厚は、10nm～10μm程度である。

【0042】

半導体薄膜13A～13Dの構成材料として使用可能な材料を、伝導帯の最低エネルギー準位が高いものから順に示すと、次の通りである（括弧内の数値は、前の数値が伝導帯の最低エネルギー準位（LUMO）を、後ろの数値が価電子帯の最高エネルギー準位（HOMO）を、それぞれ標準水素電極電位に対する電位（V）で示した数値である）。

【0043】

GaP(-1, 1.2)、ZrO₂(-1, 4)、Si(-0.8, 0.2)、CdS(-0.5, 2)、
KTaO₃ (-0.4, 3)、CdSe (-0.2, 1.5)、SrTiO₃ (-0.2, 3)、
TiO₂ (0, 2.95)、Nb₂O₅ (0, 3.25)、ZnO(0, 3.05)、Fe₂O₃ (0.2, 2.4)、
WO₃ (0.3, 2.8)、SnO₂ (0.5, 4)、In₂O₃ (0.5, 3)

【0044】

図2は、上記の半導体材料のLUMOとHOMOとを図示したものである。

【0045】

複数の半導体材料、図1の例では4種類の半導体材料A～Dを上記の半導体材料の中から選択し、それらの薄膜を、伝導帯のLUMOの低いものから順に、スパッター法やゾルゲル法などを用いて透明電極12上に積層する。

【0046】

このように、バンド構造が互いに異なる複数の半導体材料を伝導帯のLUMOが低いものから順に透明電極(負極)12上に積層することにより、半導体層13全体にわたって、伝導帯電子を移動させる通路のエネルギー準位が透明電極(負極)12に向かって低下する構造を形成することが可能となる。

【0047】

このようにして積層した半導体層13の上に光増感色素14を吸着させる。光増感色素14は、200nmから1500nmに吸収帯を持つ色素、例えば、シス-ビス(イソチオシアナト)ビス(2,2'-ビピリジル-4,4'-ジカルボン酸)ルテニウム(II)等のルテニウム系金属錯体等を用いる。

【0048】

光増感色素14を半導体層13の上に吸着させるには、例えば上記のルテニウム錯体の場合では、半導体層13を 3.0×10^{-4} mol/lのルテニウム錯体のエタノール溶液に20時間浸漬し、その後、エタノールを蒸発させる。

【0049】

対向電極16としては、白金、金等の金属が好ましい。対向電極16は、基板17の上に真空蒸着等により作製する。半導体層13と対向電極16とを対向させて配置し、両電極間を電解質層15で満たす。

【0050】

電解質層15としては、電解質溶液、又はゲル状あるいは固体状の電解質が使用可能である。電解質溶液としては、 I^-/I_2 等の酸化還元系（レドックス対）を含む溶液が挙げられる。具体的には、ヨウ化テトラプロピルアンモニウム $[N(C_3H_7)_4]I$ 0.6 mol/lとヨウ素 I_2 5×10^{-2} mol/lを含むグルタロニトリル溶液を使用する。

【0051】

電池の側面は、エポキシ系熱硬化性樹脂、アクリル系紫外線硬化樹脂、水ガラス等の封止材18によって密閉する。このようにして、図1（a）の色素増感型太陽電池に図1（b）に示した積層半導体層を組みこむことが可能となる。

【0052】

実施の形態2：バンド構造の異なる半導体の超微粒子を積層する場合

図3は、本発明の実施の形態2に基づく負極の要部拡大断面図（b）である。光増感型光化学電池全体の概略断面図は、図1（a）に示した実施の形態1の場合と同じであるので、ここでは省略した。

【0053】

実施の形態1では、半導体材料の薄膜を積層する場合を示したが、実施の形態2では、半導体材料の超微粒子を含むペースト状の分散液の塗布、分散媒の蒸発、前記超微粒子の焼結からなる工程を、複数の半導体材料について繰り返し行い、積層構造を作製する。

【0054】

実施の形態1と同様、バンド構造が互いに異なる複数の半導体材料を伝導帯のLUMOが低いものから順に透明電極（負極）12上に積層することにより、半導体層13全体にわたって、伝導帯電子を移動させる通路のエネルギー準位が透明電極（負極）12に向かって低下する構造を形成することが可能となる。

【0055】

透明基板21は、実施の形態1と同様に、光が透過しやすい材質と形状のもの、例えば透明なガラス板、もしくはプラスチックの透明基板が用いられることが好ましい。ただし、実施の形態2においては、作製工程に半導体超微粒子を約5

00℃で焼結する工程が含まれるため、ガラス基板を用いる方がより現実的である。基板27は、光を透過させる必要はないので、不透明なガラス板、プラスチック板、セラミック板、金属板を使用してもかまわない。

【0056】

この透明基板21の表面上に、アンチモン又はフッ素をドーピングした酸化スズ、あるいは、スズをドーピングした酸化インジウム等からなる透明電極22を形成する。透明電極22は、スパッタリング法、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法、ゾルゲル法、真空蒸着法、又は塗布法等によって形成する。

【0057】

半導体層23は、構成元素が互いに異なる複数の半導体層、図3の例では4種類の半導体材料A～Dからなる薄膜23A～23Dで構成される。各層の膜厚は、10nm～10μm程度である。

【0058】

半導体薄膜23A～23Dの構成材料として使用可能な材料を、伝導帯の最低エネルギー準位(LUMO)が高いものから順に示すと、GaP、ZrO₂、Si、CdS、KTaO₃、CdSe、SrTiO₃、TiO₂、Nb₂O₅、ZnO、Fe₂O₃、WO₃、SnO₂、In₂O₃である。

【0059】

各材料のLUMO及びHOMOのエネルギー準位は、実施の形態1及び図2に示した通りである。

【0060】

複数の半導体材料、図3の例では4種類の半導体材料A～Dを上記の半導体材料の中から選択し、それらの薄膜を、伝導帯のLUMOの低いものから順に透明電極22上に積層する。

【0061】

具体的には、まず、伝導帯の最低エネルギー準位が最も低い半導体材料の超微粒子を硝酸水溶液や塩酸などに分散し、ペースト状の分散液を透明電極22上にドクターブレード法等を用いて塗布し、水分を蒸発させた後、約500℃で焼結して、多孔質薄膜23Aを作製する。

【0062】

次に、LUMOが次に低い半導体材料の超微粒子を分散させたペースト状の分散液を多孔質薄膜23Aの上に塗布し、水分を蒸発させた後、約500℃で焼結して、多孔質薄膜23Bを作製する。

【0063】

上記の工程をさらに2度繰り返して、伝導帯の最低エネルギー準位が低いものから順に透明電極（負極）22上に積層された多孔質薄膜23A～23Dからなる半導体層23を形成する。このようにして、半導体層23全体にわたって、伝導帯電子を移動させる通路のエネルギー準位が透明電極（負極）22に向かって低下する構造を形成することが可能となる

【0064】

このようにして積層した半導体の多孔質膜からなる半導体層23の上に光増感色素24を吸着させる。光増感色素24は、200nmから1500nmに吸収帯を持つ色素、例えば、シスービス（イソチオシアナト）ビス（2, 2'-ビピリジル-4, 4'-ジカルボン酸）ルテニウム（II）等のルテニウム系金属錯体等を用いる。

【0065】

光増感色素24を半導体層23の上に吸着させるには、例えば上記のルテニウム錯体の場合では、半導体層23を 3.0×10^{-4} mol/lのルテニウム錯体のエタノール溶液に20時間浸漬し、その後、エタノールを蒸発させる。

【0066】

図3に示したように、実施の形態2の場合、光増感色素24は多孔質膜23の中に入り込んで吸着されるため、異なるバンド構造を持った半導体多孔質薄膜23A～23Dのそれぞれと直接に接することになる。

【0067】

光増感色素24が多孔質膜23の中に入り込まず、表面にのみ吸着されていてもかまわない。

【0068】

半導体材料の超微粒子から形成された多孔質膜の場合、超微粒子同士が点で接

しており、いたるところにある隙間によって微粒子同士の電氣的接続が遮断されている。従って、隙間のないバルク層の場合に比べて、光増感色素 24 から注入された電子の輸送経路がより複雑であるため、伝導帯電子を移動させる通路のエネルギー準位が透明電極（負極）22 に向かって低下する構造を半導体層 23 が有することが、電荷キャリアである電子の輸送に特に有効に寄与すると考えられる。

【0069】

対向電極としては、白金、金等の金属が好ましい。対向電極は、基板の上に真空蒸着等により作製する。半導体層 23 と対向電極とを対向させて配置し、両電極間を電解質層で満たす。

【0070】

電解質層としては、電解質溶液、又はゲル状あるいは固体状の電解質が使用可能である。電解質溶液としては、 I^-/I_2 等の酸化還元系（レドックス対）を含む溶液が挙げられる。具体的には、ヨウ化テトラプロピルアンモニウム 0.6 mol/l とヨウ素 5×10^{-2} mol/l を含むグルタロニトリル溶液を使用する。

【0071】

電池の側面は、エポキシ系熱硬化性樹脂、アクリル系紫外線硬化樹脂、水ガラス等の封止材によって密閉する。このようにして、図 1 (a) に示した色素増感型太陽電池に、図 3 に示した積層された多孔質膜 23A ~ 23D からなる半導体層 23 を組み込むことが可能となる。

【0072】

実施の形態 3：電子のドリフト領域を内蔵させた酸化チタン薄膜と、酸化チタン微粒子との複合体からなる半導体層 (1)

以下、図 4、5 を用いて、電子のドリフト領域を内蔵させた酸化チタン薄膜と酸化チタン微粒子との複合体からなる半導体層 33 の作製工程を説明する。

【0073】

工程 1

基板 31 の表面に薄膜電極 32 を形成する。基板 31 には、例えばガラス基板

を用いる。薄膜電極 32 は、例えば、スズをドーピングした酸化インジウム (ITO) 或いは金の薄膜であって、蒸着やスパッタで形成する。

【0074】

工程 2

基板 31 上に、TiO₂ 薄膜 41 を成膜する。成膜は、スパッタリングにて行う。あるいは、ゾルゲル法にて形成してもよい。

【0075】

基板 31 がチタン Ti である場合には、陽極酸化法を用いて TiO₂ 層 41 を形成してもよい。

【0076】

工程 3

イオン注入法により、TiO₂ 薄膜 41 に不純物 (ドーパント) をドーピングする。この不純物は、TiO₂ 層 41 の実効的な禁制帯幅を変化させるものであって、例えば、Cr、V、N、B、Al などを用いることができる。

【0077】

イオン注入は、TiO₂ 薄膜 41 の表面 42 から行い、TiO₂ 薄膜 41 の最深部に不純物をドーピングする。イオン注入後、引き続いて活性化アニールを行う。アニールの条件は、不純物の種類とイオン注入条件の組み合わせによって適当に定める必要があるが、例えば、Cr の場合、450℃前後の温度を使うことができる。このとき、不純物の熱拡散によって不純物拡散層 43 が形成される。

【0078】

このようにして形成された不純物拡散層 43 では、最深部で不純物濃度が最も大きく、表面に近づくほど不純物濃度が小さい不純物濃度分布になっている。このため、伝導帯電子を移動させる通路のエネルギー準位 (LUMO) は、表面 42 から薄膜電極 32 に近づくほど低下し、電子を薄膜電極 32 の方向 (TiO₂ 薄膜 41 の深さ方向) に加速する構造が形成されている。

【0079】

イオン注入を行うに際し、大きな加速電圧によるイオン注入を高ドーズ量で行い、小さな加速電圧によるイオン注入を低ドーズ量で行い、その後引き続いて活

性化アニールを行うことでも、上記の不純物濃度分布を形成することができる。

【0080】

熱拡散により不純物をドーピングするには、薄膜電極 32 上にTiO₂薄膜 41 をスパッター法で形成しながら、雰囲気ガス中に不純物ガス（ドーパント含有ガス）を導入して行う。その際、雰囲気ガス中の不純物ガスの濃度を、スパッタリングの初期に最も高くし、その後徐々に低下させていく

【0081】

工程 4

TiO₂薄膜 41 上にレジスト膜 44 を塗布した後、フォトリソグラフィによって、レジスト膜 44 に、例えばストライプ状のパターンを形成する。

【0082】

工程 5

表面 42 をパターンニングされたTiO₂薄膜 41 に、イオンミリングや溶液エッチングによるエッチングを行い、表面 42 に多数の溝（凹部）45 を形成する。溝 45 の深さは、例えば、1~10 μ m程度とする。溝 45 の幅は、次の工程 6 で、TiO₂微粒子のペーストが十分浸入できるだけの大きさに定める。

【0083】

工程 6

最後に、溝 45 の刻まれたTiO₂薄膜 41 の表面 42 に、TiO₂微粒子 47 のペースト状の分散液を塗布し、分散媒を蒸発させた後、450~550℃、より好ましくは、500℃で焼結させる。このとき、TiO₂微粒子 47 と、溝 45 が刻まれ凹部 45 と凸部 46 が形成されたTiO₂薄膜 41 の表面との間に電氣的接触が形成され、TiO₂薄膜とTiO₂微粒子との複合体層 33 が形成される。

【0084】

工程 7

最後に、TiO₂微粒子 47 の上に光増感色素を吸着させる。光増感色素は、200 nmから1500 nmに吸収帯を持つ色素、例えば、シスービス（イソチオシアナト）ビス（2, 2'-ビピリジル-4, 4'-ジカルボン酸）ルテニウム（II）等のルテニウム系金属錯体等を用いる。

【0085】

上記のルテニウム錯体の場合では、 TiO_2 微粒子 47 を $3.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ / 1 のルテニウム錯体のエタノール溶液に 20 時間浸漬し、その後、エタノールを蒸発させて、光増感色素を TiO_2 微粒子 47 の上に吸着させる。

【0086】

このようにして作製した、図 5 (7) に示した酸化チタン薄膜 41 と酸化チタン微粒子 47 との複合体からなる半導体層 33 では、前記したように、薄膜 41 の凸部 46 に、点線矢印で示した電子の取り出し方向 (TiO_2 薄膜 41 の深さ方向) 49 に向かって伝導帯電子を加速する構造が形成されている。

【0087】

そのため、光を吸収した光増感色素から光増感色素・酸化チタン微粒子の界面で電荷分離され、酸化チタン微粒子 47 内に引き込まれた伝導帯電子 (矢印) は、凸部 46 に到達すると、ただちに電子の取り出し方向 49 に向かう力を受け、伝導帯電子の運動は、薄膜電極 32 方向にドリフトするよう制御される。この結果、外部に取り出される電子の量、即ち出力電流が増加する。

【0088】

更に、隙間が多く微粒子同士が点で接している微粒子層 47 と比べて、凸部 46 は隙間のないバルク層であるから、実断面積が大きく抵抗が小さい。従って、内部抵抗によって熱に変換されて失う伝導帯電子のエネルギーは、微粒子層 47 を同じ距離だけ拡散するよりも、凸部 46 を移動する方が小さくなり、出力電圧は増加する。

【0089】

一方、光増感色素は、 TiO_2 微粒子 47 の表面に吸着されているので、 TiO_2 薄膜 41 に吸着させる場合に比べて吸着面積がはるかに大きい。従って、より多量の光増感色素を吸着させることができ、光の吸収量を増加させることができる。

【0090】

以上のように、図 5 (7) に示した TiO_2 薄膜 41 と TiO_2 微粒子 47 との複合体からなる半導体層 33 を有する色素増感型光電変換装置は、バルク層の低抵抗と微粒子層の大きな表面積という 2 つの利点を併せ持つとともに、伝導帯電子を電

子の取り出し方向へ導く構造がTiO₂薄膜41に形成されているため、出力電流と出力電圧とが共に改善され、正味の光電変換効率が向上する。

【0091】

なお、図5(7)に示すように、溝(凹部)45の幅をw、凸部の幅をW、凹凸の深さをdとすると、w、W、dについては、次のような条件が望ましい。

【0092】

TiO₂薄膜41に刻む溝(凹部)45が緻密であるほど、そして、溝(凹部)45の深さが深いほど、TiO₂微粒子47とTiO₂薄膜41との接触面積が増加し、TiO₂微粒子47内の伝導帯電子をドリフト領域に取り込む確率が増加する。この点からは、wとWは小さいほど、dは大きい程良い。しかし、あまりにwが小さすぎ、dが大きすぎると、溝(凹部)45へTiO₂微粒子47のペーストを導入するのが難しくなる。以上から、溝45の深さdは、例えば、1~10μm程度とし、

$$1 \leq w/d \leq 2$$

$$1 \leq w/W$$

とするのがよい。代表的な値としては、 $W = w = 10 \mu m$ 、 $d = 5 \mu m$ である。

【0093】

実施の形態4：電子のドリフト領域を内蔵させた酸化チタン薄膜と、酸化チタン微粒子との複合体からなる半導体層(2)

図6は、実施の形態4に基づく、酸化チタン薄膜と酸化チタン微粒子との複合体からなる半導体層33を示す概略断面図(a)と要部拡大断面図(b)である。

【0094】

実施の形態3で述べたTiO₂微粒子層47は、TiO₂薄膜41に刻まれた溝(凹部)45を埋め尽くす必要はない。図6のように、TiO₂微粒子層47の厚さより幅の広い溝(凹部)45を有する凹凸パターンを、TiO₂薄膜41の表面42に設けてもよい。

【0095】

この場合、溝(凹部)45に残った隙間50に電解質層5が侵入できるので、

凹部 45 の TiO_2 微粒子 48 に吸着されている光増感色素 4 が、光を吸収して電子を失ったとき、この光増感色素 4 に対して電解質層 5 中の還元剤（例えば I^- ）が接近しやすくなる。その結果、電子を失った光増感色素 4 がすみやかに還元されて再生されるので、光量の大きな光が入射しても、色素増感型光化学電池の飽和が起こりにくくなる。

【0096】

実施の形態 4 は、その他の点では実施の形態 3 と全く同じであるので、実施の形態 3 で述べた効果が実施の形態 4 でもあるのは、言うまでもない。

【0097】

以上、本発明を実施の形態に基づいて説明したが、本発明はこれらの例に何ら限定されるものではなく、発明の主旨を逸脱しない範囲で適宜変更可能であることは言うまでもない。

【0098】

【発明の作用効果】

本発明によれば、半導体層・光増感色素の界面から電荷キャリア取り出し電極までの電荷キャリアの通路である半導体層内の少なくとも一部において、電荷キャリアを移動させる通路のエネルギー準位が電荷キャリア取り出し方向に向かって低下する領域が形成されているため、電荷キャリアは、この領域においてキャリア取り出し方向に向かう力を受け、電荷キャリアの運動は、キャリア取り出し方向に方向づけられたものになる。

【0099】

即ち、半導体層に注入された後の電荷キャリアの輸送が、半導体層内において電荷キャリアを移動させる通路のエネルギー準位に基づいて制御されされるため、電荷キャリアの輸送が拡散的な移動に任される場合に比べ、電荷キャリア取り出し電極に到達できる電荷キャリアが増加し、エネルギー変換効率が向上する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

実施の形態 1 に基づく色素増感型光化学電池の例を示す概略断面図（a）と、要部拡大断面図（b）である。

【図 2】

各種半導体材料の LUMO と HOMO とを、LUMO の高いものから順に図示したものである。

【図 3】

実施の形態 2 に基づく色素増感型光化学電池の要部拡大断面図である。

【図 4】

実施の形態 3 に基づく、電子のドリフト領域を内蔵させた酸化チタン薄膜と酸化チタン微粒子との複合体からなる半導体層の作製工程を説明する概略断面図である。

【図 5】

同、電子のドリフト領域を内蔵させた酸化チタン薄膜と酸化チタン微粒子との複合体からなる半導体層の作製工程を説明する概略断面図である。

【図 6】

実施の形態 4 に基づく、電子のドリフト領域を内蔵させた酸化チタン薄膜と酸化チタン微粒子との複合体からなる半導体層を示す概略断面図 (a) と要部拡大断面図 (b) である。

【図 7】

従来の代表的な色素増感型光化学電池の例を示す概略断面図である。

【符号の説明】

- 1…透明基板、2…透明電極（負極）、3…半導体層、4…光増感色素、
5…電解質層、6…対向電極（正極）、7…基板、8…封止材、
11、21…透明基板、12、22…透明電極、13、23…半導体層、
13A～13D…半導体材料からなる薄膜、
23A～23D…半導体材料からなる超微粒子層、14、24…光増感色素、
15…電解質層、16…対向電極、17…もう一方の基板、18…封止材、
31…基板、32…薄膜電極、33…半導体層、41…TiO₂薄膜、
42…TiO₂薄膜表面、43 不純物拡散層、44…レジスト膜、
45…溝（凹部）、46…凸部、47…TiO₂微粒子、
48…表面に光増感色素を吸着させたTiO₂微粒子、49…電子の取り出し方向、

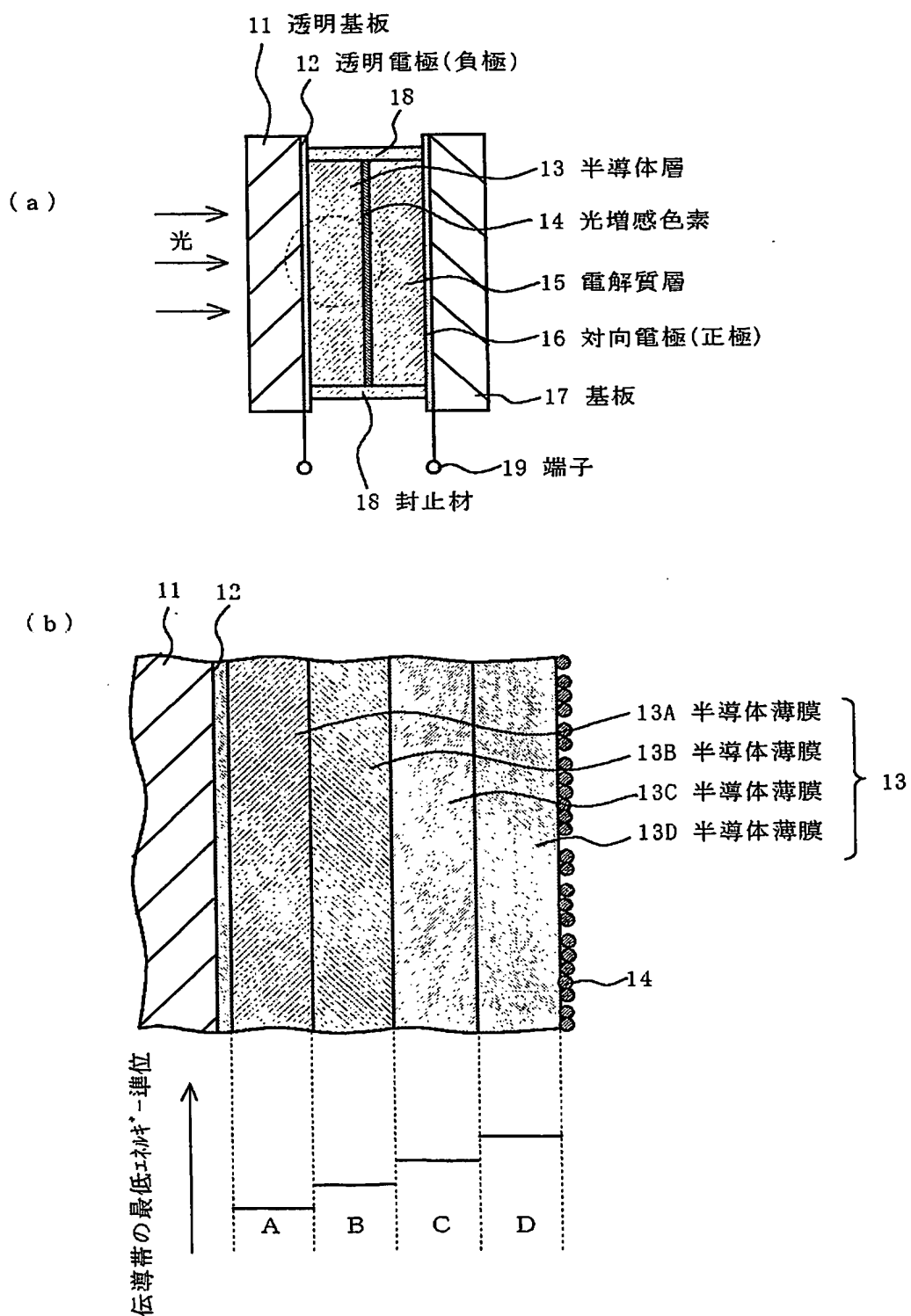
5.0…溝（凹部）に残った隙間、A～D…半導体材料

【書類名】

図面

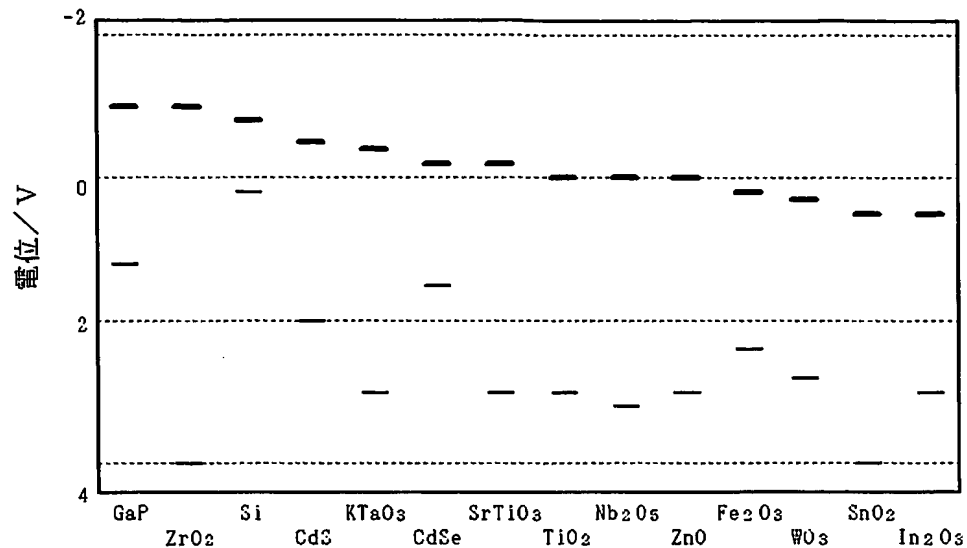
【図 1】

実施の形態 1 に基づく色素増感型光化学電池



【図 2】

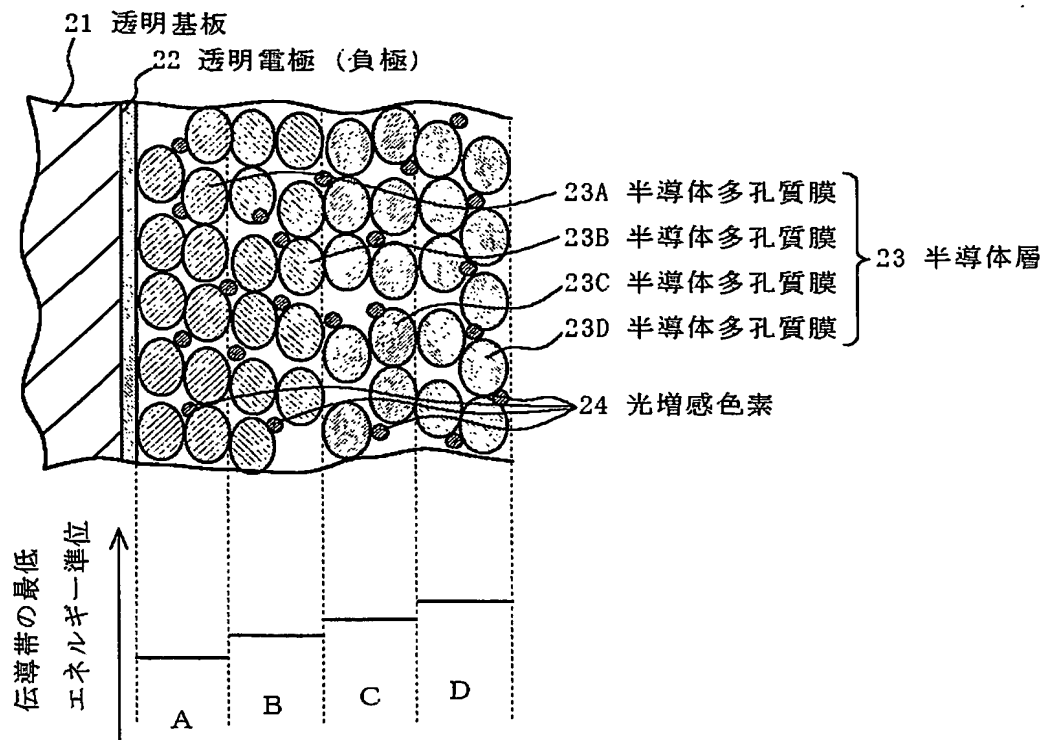
半導体材料のバンド構造



- 伝導帯の最低エネルギー準位
 - 価電子帯の最高エネルギー準位
- (標準水素電極電位に対する電位)

【図3】

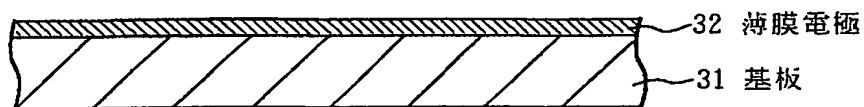
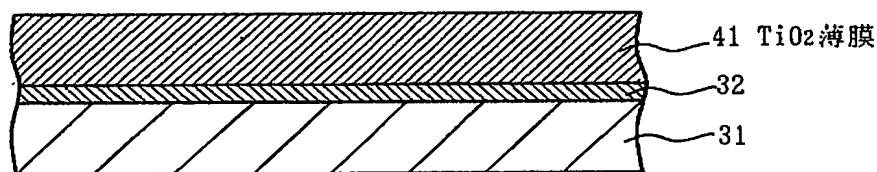
実施の形態2に基づく色素増感型光化学電池



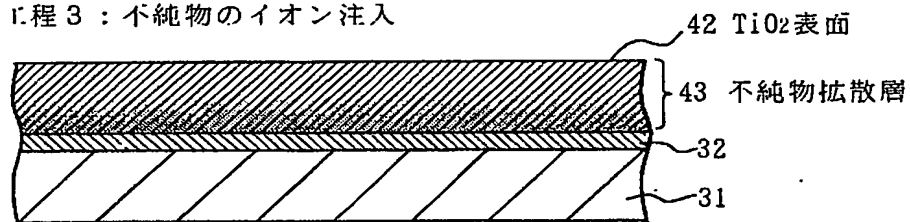
【図 4】

実施の形態 3 に基づく半導体層の作製工程

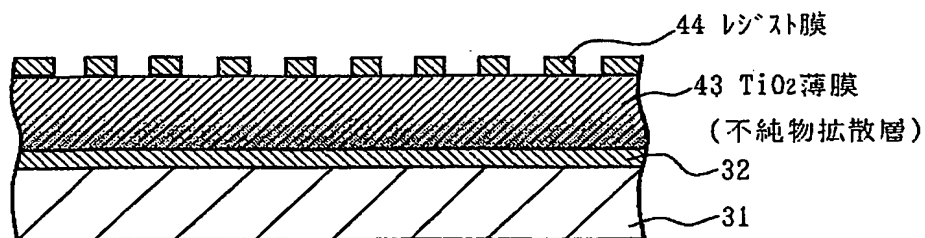
(1) 工程 1 : 透明電極の形成

(2) 工程 2 : TiO_2 薄膜の形成

(3) 工程 3 : 不純物のイオン注入



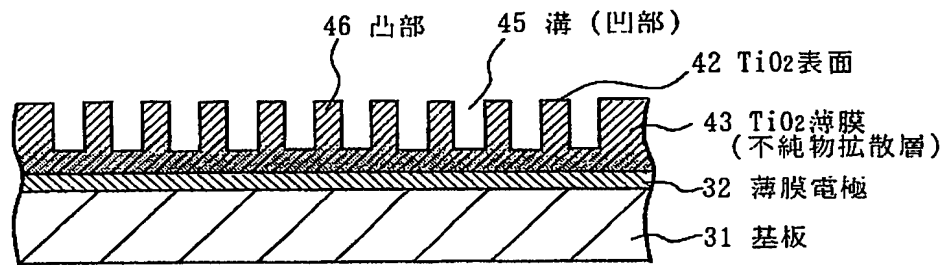
(4) 工程 4 : レジスト膜の塗布とパターニング



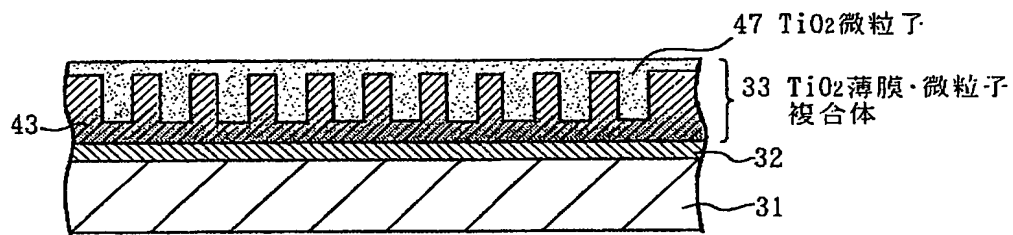
【図 5】

実施の形態 3 に基づく半導体層の作製工程

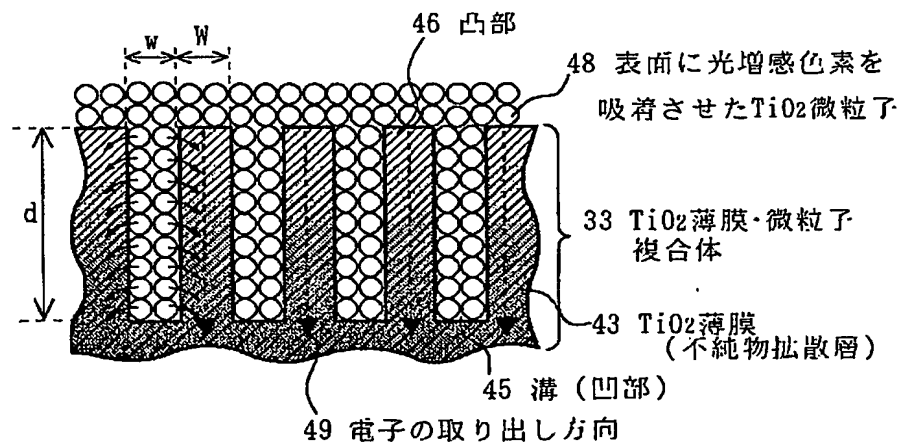
(5) 工程 5 : 溝形成



(6) 工程 6 : TiO₂微粒子を塗布・焼結



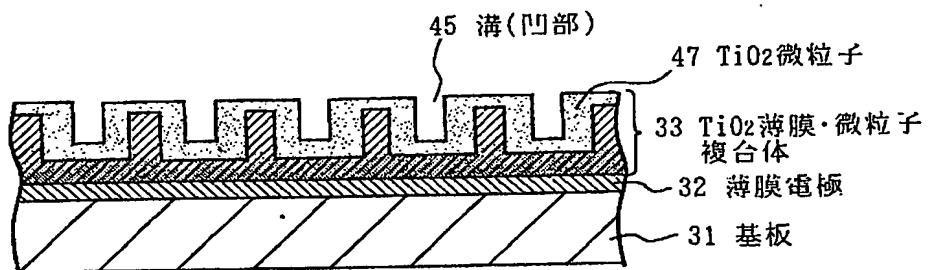
(7) 工程 7 : 光増感色素の吸着



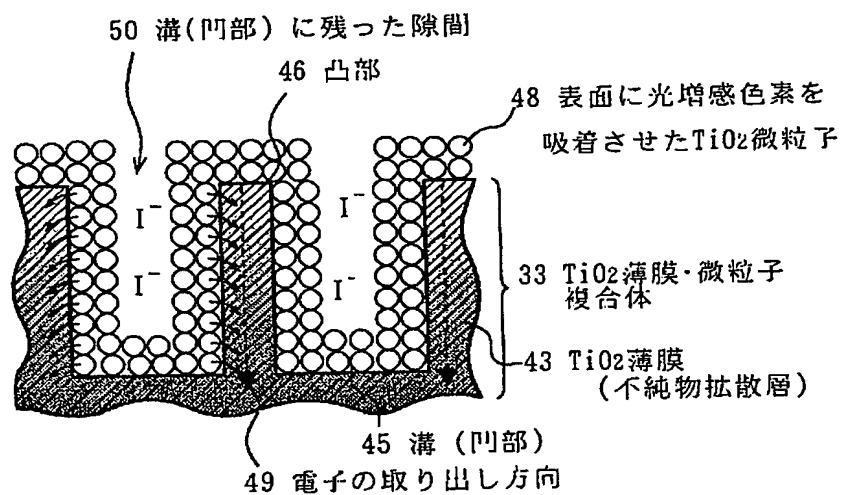
【図6】

実施の形態4に基づく半導体層

(a)

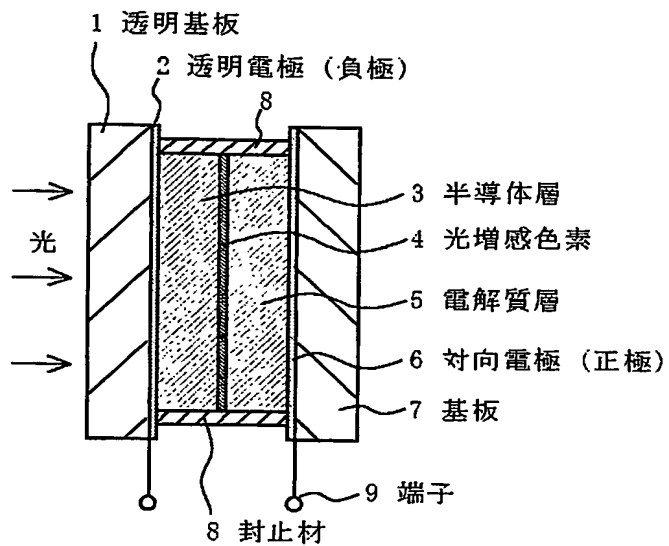


(b)



【図 7】

従来の色素増感型光化学電池



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 エネルギー変換効率を向上させた色素増感型光電変換装置及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 光増感色素（１４）を保有した半導体層（１３）を有し、光増感色素（１４）への光入射により発生した電荷キャリアが半導体層（１３）を通して取り出されるように構成されている色素増感型光電変換装置において、電荷キャリアを移動させる通路のエネルギー準位が異なる複数の領域（１３Ａ～１３Ｄ）によって半導体層（１３）を構成する。そして、複数の領域（１３Ａ～１３Ｄ）を、前記エネルギー準位が電荷キャリアの取り出し方向に段階的及び／又は連続的に低下していくように配置する。

【選択図】 図 1

特願 2002-242751

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002185]

1. 変更年月日

1990年 8月30日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都品川区北品川6丁目7番35号

氏 名

ソニー株式会社